

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-207010

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

C 0 8 G 63/78

識別記号

NMW

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平6-473

(22) 出願日 平成6年(1994)1月7日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 高平 和典

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成株  
式会社四日市工場内

(72) 発明者 真下 敏男

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成株  
式会社四日市工場内

(72) 発明者 池山 孝一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成株  
式会社四日市工場内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 チタン触媒組成液

(57) 【要約】

【構成】 テトラアルコキシチタンを0.1～50重量  
%含有するエチレングリコール溶液であって、該テトラ  
アルコキシチタンに対して5～1000モル%のアルカ  
リ金属水酸化物を含有することを特徴とするポリエス  
テル製造用チタン触媒組成液。

【効果】 チタン触媒を安定に保存することができる。

BEST AVAILABLE COPY

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラアルコキシチタンを0.1～50重量%含有するエチレングリコール溶液であって、該テトラアルコキシチタンに対して5～1000モル%のアルカリ金属水酸化物を含有することを特徴とするポリエステル製造用チタン触媒組成液。

【請求項2】 請求項1のチタン触媒組成液を使用することを特徴とするポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【請求項3】 テトラアルコキシチタンからなるチタン触媒をエチレングリコール溶液として保存するにあたり、該チタン触媒に対して5～1000モル%のアルカリ金属水酸化物を存在させることを特徴とするチタン触媒の保存方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、チタン触媒に関する。詳しくは、保存安定性に優れたチタン触媒組成液に関する。該チタン触媒組成液は、ポリエステルの製造、特にポリエチレンテレフタレートの製造に好適である。

##### 【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸又はテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとを反応させることによって得られたビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート又はそのオリゴマー(以下BHETと言う)を重縮合することにより製造される。この際の重合触媒として、例えば、テトラアルコキシチタンなどのチタン化合物を用いることは公知である。このチタン触媒を重合工程に添加するには、通常、チタン触媒を予めエチレングリコール中に溶解し、この溶液を供給する方法が採用される。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このチタン触媒を含有するエチレングリコール溶液の保存中、チタン触媒の一部が析出する場合がある。この触媒が析出したエチレングリコール溶液を前記重合工程に供給し重合を行なった場合には、得られるポリマー中に黒色異物が混入する原因となる。従って、従来、チタン化合物は触媒活性に優れているにもかかわらず、使用が限られていた。

【0004】本発明は、かかる実情に鑑み、保存安定性に優れた形態のチタン触媒、あるいは、チタン触媒を含有するエチレングリコール溶液の保存安定性を改善する方法を提供しようとするものである。

##### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、チタン触媒のエチレングリコール溶液に特定のアルカリを存在させることにより溶液の安定性が著しく向上し、長期間の保存においても触媒の析出がないこと、また、この溶液を重合

系に添加しても得られるポリマーの品質に悪影響を及ぼさないことを見出し本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明の要旨は、テトラアルコキシチタンを0.1～50重量%含有するエチレングリコール溶液であって、該テトラアルコキシチタンに対して5～1000モル%のアルカリ金属水酸化物を含有することを特徴とするポリエステル製造用チタン触媒組成液に存する。以下、本発明について詳細に説明する。

【0007】本発明で対象とするチタン触媒は、テトラブトキシチタン、テトラプロポキシチタンなどのテトラアルコキシチタンであって、中でもテトラブトキシチタンが好ましい。このチタン触媒をエチレングリコール溶液とする場合、溶液中のチタン触媒の含有量は、通常0.1～50重量%、好ましくは0.3～10重量%である。

【0008】本発明では上記溶液にアルカリ金属水酸化物を存在させることを特徴とするが、アルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどが例示され、好ましくは水酸化ナトリウムである。この存在量は触媒のチタンに対して5～1000モル%、好ましくは30～100モル%である。この範囲を越える場合は、この触媒溶液を重合系に供給した際に重合系に悪影響を与える危険性があり、逆にこの範囲より少ない場合には触媒組成液の安定性が十分に維持できず好ましくない。

【0009】触媒組成液の調製法は、通常、エチレングリコール中に所定量のチタン触媒とアルカリ金属水酸化物とを混合することによる。触媒溶液の保存温度は特に限定されないが、通常10～90℃、好ましくは20～50℃である。また、保存期間も限定されないが、少なくとも1ヶ月以上は安定に保存できる。以上の触媒組成液は、ポリエステルの製造時、すなわち、重合時に使用される。例えば、ポリエチレンテレフタレートを製造する場合、通常、BHETの重合工程に供給するが、場合によっては、BHETの製造行程に供給することもできる。BHETの製造は、公知の方法に従えばよく、テレフタル酸又はテレフタル酸ジメチル：エチレングリコールのモル比を通常1：1.1～1：3とし、反応温度を通常200～260℃、反応圧力を常圧あるいは加圧で実施する。

【0010】また、BHET重合してポリエチレンテレフタレートを製造する方法も、公知の方法に従えばよく、通常、重合温度を200℃～300℃、重合圧力を0.1～5mmHgの減圧下、触媒として、チタン触媒の場合、生成ポリマーに対して、チタン原子として1～100ppmとすればよく、また、その他の触媒として、例えば、ゲルマニウム、アンチモン等を併用してもよい。また、重合添加剤として、リン化合物等の公知の添加剤を加えてもよい。

##### 【0011】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り実施例の記述に限定されるものではない。

【0012】実施例1

ガラス製容器にエチレングリコール50gを仕込み、20℃の温度でテトラブトキシチタン（三菱ガス化学（株）製）0.37gを混合した後、これに5重量%水酸化ナトリウム水溶液0.5g（チタン触媒に対して58モル%）を添加し、ついでこれを均一攪拌することにより均一な触媒組成液を調製した。この溶液を10～25℃で30日間保存した溶液の保存安定性を調べたところ表-1に示す結果を得た。

【0013】実施例2～3

実施例1の処方において、水酸化ナトリウム水溶液の添加量を変化させて同様なテストを行なった場合の結果を表-1に示す。

【0014】比較例1

実施例1の方法において水酸化ナトリウム水溶液の添加

を省略し、その他は同様な方法で行なった場合の結果を表-1に示す。

【0015】参考例1

BHET（平均重合度5～7）に実施例1で調製したチタン触媒をチタンとして10ppm添加し280℃、1mmHgの条件下、3.5時間重合を行ないポリマーを製造した。得られたポリマー中には黒色異物は全く無かった。また、得られたポリマーの粘度 $[\eta]$ は0.807、色調（b値）は5.5であり、ポリマー自体の物性値は良好であった。

【0016】参考例2

参考例1において、チタン触媒として比較例1で調製したものをを用い重合したところ、得られたポリマーの粘度 $[\eta]$ は0.795、色調（b値）は5.7であったが、ポリマー中には黒色異物が100g中に10数個発見された。

【0017】

【表1】

表-1

	NaOH存在量 (対Ti・モル%)	触媒組成液の安定性評価
実施例1	58	良好（全く析出無し）
実施例2	35	良好（全く析出無し）
実施例3	750	良好（全く析出無し）
比較例1	0	不良（一部、析出物あり）

【0018】

【発明の効果】本発明ではチタン触媒組成液は、例えば1ヶ月以上の長期間の保存をしても極めて安定した状態でチタン触媒が保持される。その結果、このチタン触媒

を用いてポリエステル重合を行なっても、得られるポリマー中に黒色異物が発生することもなく高品質のポリマーを安定して製造することができる。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-207010

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

(51)Int.Cl.

C08G 63/78

(21)Application number : 06-000473

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 07.01.1994

(72)Inventor : TAKAHIRA KAZUNORI  
MASHITA TOSHIO  
IKEYAMA KOICHI

## (54) LIQUID TITANIUM CATALYST COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a liquid titanium catalyst compsn. excellent in storage stability.

CONSTITUTION: The catalyst compsn. is an ethylene glycol soln. contg. 0.1-50wt.% tetraalkoxytitanium and an alkali metal hydroxide in an amt. of 5-1,000mol% of the tetraalkoxytitanium.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3341430

[Date of registration] 23.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
3. The drawings and tables are not translated.

---

[Claims for the Patent]

[claim 1]

It is the ethylene glycol solution that % by weight contains tetraalkoxy titanium 0.1-50, and it is polyester manufacture business titanium catalyst composition fluid including containing alkali metal hydroxide of 5-1000 mol % as against the tetraalkoxy titanium.

[claim 2]

Production method of polyethylene terephthalate including using titanium catalyst composition liquid of claim 1.

[claim 3]

It is a save method of titanium catalyst including making there be alkali metal hydroxide of 5-1000 mol % as against the titanium catalyst on storing titanium catalyst made up of tetraalkoxy titanium as ethylene glycol solution.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application Field]

The present invention is related to titanium catalyst. More particularly, the present invention relates to titanium catalyst composition liquid superior in save stability. The titanium catalyst composition liquid is suitable for production of polyester, production of polyethylene terephthalate in particular.

[0002]

[Prior Art]

Polyethylene terephthalate is produced by polycondensation doing bis ( $\beta$  - hydroxyethyl) terephthalate or the oligomer (it is said to that BHET as follows) provided by means of reacting terephthalic acid or dimethyl terephthalate and ethylene glycol. For example, as polymerization catalyst of this case, it is well known that titanium compound such as tetraalkoxy titanium is used. Titanium catalyst is usually dissolved by the end of ethylene glycol beforehand to add this titanium catalyst in a polymerization process, a method to supply this solution is adopted.

[0003]

[Problems to be solved by the Invention]

However, during a save of ethylene glycol solution containing this titanium catalyst, there is the case that one part of titanium catalyst precipitates. When the ethylene glycol solution which this catalytic substance precipitated is supplied in the polymerization process, and it polymerized, it becomes the cause that it is contaminated with black foreign matter by the end of provided polymer. Thus, though titanium compound can be superior to catalytic activity conventionally, use was limited.

[0004]

The present invention takes warning by the fact to take, a method to improve conservation stability of ethylene glycol solution containing titanium catalyst of the morphology which was superior in save stability or titanium catalyst is going to be provided.

[0005]

[Means to solve the Problems]

As a result that the people of present invention repeated examination zealously to achieve an above object, stability of solution is remarkable by making there be particular alkali in ethylene glycol solution of titanium catalyst, and it improves, even if, in addition, it adds this solution in polymerization system that there is not deposition of catalyst in conservation of long term either, that bad influence was not given to quality of provided polymer was found, and it was completed with the present invention.

[0006]

In other words subject matter of the present invention is the ethylene glycol solution

that % by weight contains tetraalkoxy titanium 0.1-50, and it is kept in polyester manufacture business titanium catalyst composition fluid including containing alkali metal hydroxide of 5-1000 mol % for the tetraalkoxy titanium. The present invention is explained in detail as follows.

[0007]

Titanium catalyst to intend for with the present invention is tetraalkoxy titanium such as tetrabutoxy titanium, tetrapropoxy titanium, and above all tetrabutoxy titanium is desirable. When this titanium catalyst is assumed ethylene glycol solution, 0.1-50 normal % by weight is preferable, and content of titanium catalyst in solution is 0.3-10 % by weight.

[0008]

According to the present invention, it is characteristic of that it makes there be alkali metal hydroxide in the solution, but, for alkali metal hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, lithium hydroxide are exemplified, preferably it is sodium hydroxide. 5-1000 mol %, is preferable as against titanium of a catalytic substance, and this abundance is 30-100 mol %. When the case more than this range supplied this catalyst solution in polymerization system, there is danger to give polymerization system bad influence, on the contrary, stability of catalyst composition fluid is unfavorable enough when there is less than this||these field not to be able to maintain.

[0009]

A formula of catalytic substance composition liquid usually depends on alkali metal hydroxide being mixed with titanium catalyst of specified quantity by the end of ethylene glycol. Save temperature of a catalyst solution is not limited in particular, but preferably normal 10-90 degrees Celsius are 20-50 degrees Celsius. In addition, a save period is not limited, too, but, at a minimum, stable can save the above for one month. The above-mentioned catalytic substance composition liquid is used at the time of at the time of production of polyester namely polymerization. By way of example only, when polyethylene terephthalate is produced, it is usually supplied in a polymerization process of BHET, but, by a case, it can be supplied in a production trip of BHET. Production of BHET should obey a well-known method, it is terephthalic acid or dimethyl terephthalate: Mole ratio of ethylene glycol is usually assumed 1.1-1:3 at 1:00, normal 200-260 degrees Celsius, reaction pressure are performed in normal pressure or compression in reaction temperature.

[0010]

In addition, a BHET method it polymerizes, and to produce polyethylene terephthalate should obey a well-known method, polymerization temperature should be usually done with 1-100ppm as titanium atom for polymer producing 200 degrees Celsius - 300 degrees Celsius, polymerization pressure force in the case of titanium catalyst as an under vacuum of 0.1 - 5mmHg, catalyst, in addition, for example, as other catalyst, germanium, antimony may be used together. In addition, well-known additive such as phosphorus compound may be added as polymerization additive.

[0011]

[Examples]

The present invention is explained by an example in detail next, but the present invention is not limited to description of an example unless the subject matter is surpassed.

[0012]

After it was learned at ethylene glycol 50g to an example 1 glass envelope, and tetrabutoxy titanium (a product made in Co., Ltd. Mitsubishi Gas Chemical) 0.37g were mixed in temperature of 20 degrees Celsius, in this, five % by weight aqueous sodium hydroxide 0.5g (58 mol %) is added as against titanium catalyst uniform catalytic substance composition liquid was prepared by stirring just this uniformly.) A result shown in table -1 was got when save stability of the solution which stored this solution at 10-25 degrees Celsius for 30 days was examined.

[0013]

Quantity of addition of aqueous sodium hydroxide is changed, and, in prescription of example 2 to 3 example 1, similar resultant when it was tested is shown to table -1.

[0014]

Addition of aqueous sodium hydroxide is omitted in a method of one comparative example example 1, in addition, a result when it was performed by a similar method is shown for table -1.

[0015]

10ppm added titanium catalyst prepared in example 1 in example 1BHET (mean degree of polymerization 5-7) as titanium, and 280 degrees Celsius, a condition bottom of 1mmHg, 3.5 length of time polymerization were performed, and polymer was produced. There was not the black exogenous material by the end of a provided polymer at all. In addition, a color (b value) was 5.5, and, as for degree of viscosity  $[\eta]$  0.807 of a provided polymer, the physical properties value of polymer in itself was good.

[0016]

As for viscosity  $[\eta]$  0.795 of provided polymer, the color tone (b value) was 5.7 when a thing prepared with comparative example 1 was used as titanium catalyst, and it polymerized in two example examples 1, but was discovered ten several by the end of 100g black foreign matter by the end of polymer.

[0017]

[table 1]

[0018]

[Effects of the Invention]

According to the present invention, for example, titanium catalyst composition liquid saves the above-mentioned extended period for one month, and titanium catalyst is held in extremely stable condition. As a result, even if this titanium catalyst is used, and polymerization of polyester is done, it is stable, and polymer of a high quality can be produced without black foreign matter occurring by the end of a provided polymer.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**